

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 4010281 A1

⑳ Aktenzeichen: P 40 10 281.5  
㉑ Anmeldetag: 30. 3. 90  
㉒ Offenlegungstag: 4. 10. 90

㉓ Int. Cl. 5:  
**C08 L 71/02**  
C 08 L 83/05  
C 08 K 3/00  
A 61 K 6/10  
// (C08L 71/02,83:10)  
(C08L 83/05,83:07)  
(C08K 3/00,3:04,3:22,  
3:26,3:36,  
7:14)C08K 3/10,5/56

DE 4010281 A1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
31.03.89 JP 82531/89

⑦① Anmelder:  
Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:  
von Föner, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:  
Itoh, Kunio; Inoue, Yoshio, Annaka, Gunma, JP;  
Fujiki, Hironao, Takasaki, Gunma, JP; Yoshino,  
Masachika, Annaka, Gunma, JP

⑤④ Abdruckzusammensetzung

Abdruckzusammensetzung, enthaltend:  
(A) ein Polyetherpolymer mit wenigstens zwei Alkenylgrup-  
pen im Molekül,  
(B) ein Polyorganowasserstoffsiloxan mit wenigstens drei  
an Silizium gebundenen Wasserstoffatomen im Molekül,  
(C) einen Platinkatalysator,  
(D) einen anorganischen Füller und  
(E) ein Antioxidans.  
Die Zusammensetzung ist hydrophil und hat nur einen ge-  
ringen Härtungsschrumpf; sie ermöglicht daher einen ge-  
nauen Abdruck in einer feuchten Umgebung wie im Mund.

DE 4010281 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Abdruckzusammensetzung, insbesondere eine stark hydrophile Abdruckzusammensetzung mit geringem Härtungsschrumpf.

5 Verwendet wurden bisher verschiedene Arten von Abdruckstoffen einschließlich Dentalabdruckstoffe, die als Hauptkomponente einen Polyether (JA-OS (KOKAI) Nr. 55 538/1986), Polysulfide und Silikon enthalten.

Unter den genannten Stoffen sind die Polyether zwar hydrophil, haben jedoch den Nachteil, daß sie einen zu starken Härtungsschrumpf aufweisen. Das Polysulfid hat einen starken unangenehmen Geruch. Obwohl das Silikon ein gutes Abdruckverhalten zeigt, ist es nur schwach hydrophil; es hat daher den Nachteil, daß es bei 10 Verwendung für dentale Zwecke in den Bereichen, die mit Speichel oder Blut benetzt werden, schlechteres Abdruckverhalten zeigt.

Es wurde daher vorgeschlagen, Silikonstoffe durch Zusatz eines polyethermodifizierten Siloxans oder eines fluorhaltigen Tensids hydrophil zu machen. Dies verursacht jedoch das Austreten des Zusatzes bzw. Flüssigkeitsabscheidung während der Verarbeitung in einer Formvorrichtung.

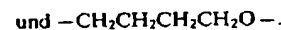
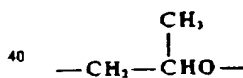
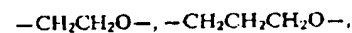
15 Zur Beseitigung der Nachteile des Standes der Technik stellt die Erfindung eine Abdruckzusammensetzung bereit, die folgende Komponenten enthält:

- (A) ein Polyetherpolymer mit wenigstens zwei Alkenylgruppen im Molekül,
- (B) ein Polyorganowasserstoffsiloxan mit wenigstens drei an Silizium gebundenen Wasserstoffatomen im Molekül,
- 20 (C) einen Platinkatalysator,
- (D) einen anorganischen Füller und
- (E) ein Antioxidans.

25 Die erfindungsgemäße Abdruckzusammensetzung ist hydrophil und zeigt einen geringen Härtungsschrumpf. Die Zusammensetzung ermöglicht somit einen genauen Abdruck in einer feuchten Umgebung, wie z. B. im Mund. Sie kann für verschiedene Arten von Abdruck- oder Formstoffen, einschließlich von Dentalabdruckstoffen verwendet werden.

30 (A) Polyetherpolymer

Die Komponente (A), das Polyetherpolymer mit wenigstens zwei Alkenylgruppen im Molekül ist hydrophil und ist die Hauptkomponente, die durch Härten gummielastisch wird. Das Polyetherpolymer bedeutet hier ein Polymer mit einer Polyetherkette aus zwei oder mehr Alkylenoxideinheiten mit 2 bis 4 C-Atomen, wie z. B.



45 Diese Alkylenoxideinheiten können allein oder in Verbindung mit zwei oder mehreren Arten in der Polyetherkette vorliegen.

Der hydrophile Charakter einer Alkylenoxideinheit nimmt im allgemeinen mit abnehmender Zahl der darin enthaltenden C-Atome zu. Ein Polyetherpolymer, dessen Polyetherkette jedoch lediglich aus der  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  Einheit zusammengesetzt ist, ist so hydrophil, daß es mit Wasser stark quellen kann, weshalb ein 50 genauer Abdruck dann nur schwer durchgeführt werden kann. In einem solchen Fall kann der Einbau geeigneter Mengen schwach hydrophiler Gruppen, wie z. B. einer Diorganosiloxankette, die Hydrophilie auf ein geeignetes Maß herabsetzen. Andererseits zeigt ein Polyetherpolymer, dessen Polyetherkette lediglich aus der  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  Einheit zusammengesetzt ist, unzureichende Hydrophilie. Das Polyetherpolymer enthält daher vorzugsweise eine oder mehrere Arten von Alkylenoxideinheiten, und zwar so, daß es als Ganzes 55 entsprechende Hydrophilie aufweist. Im allgemeinen enthält das Polyetherpolymer als Komponente (A) zweckmäßig wenigstens eine Einheit, ausgewählt unter  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  und  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}-$ , damit entsprechende Hydrophilie und Quellungseigenschaften erzielt werden.

Bevorzugte Polyetherpolymere umfassen ein Polyetherpolymer, dessen Polyetherkette lediglich aus einer  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}-$  Einheit besteht und ein Polyetherpolymer, dessen Polyetherkette eine  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  Einheit 60 und eine  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}-$  Einheit enthält, wie Copolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid.

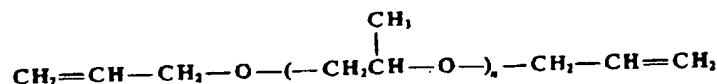
Bevorzugt ist außerdem ein Polyetherpolymer, dessen Polyetherkette lediglich aus einer  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  Einheit besteht, das jedoch außerdem auch noch eine geeignete Zahl von Diorganosiloxaneinheiten aufweist, so daß das gesamte Polyetherpolymer geeignete Hydrophilie und Quellungseigenschaften aufweist.

Das Polyetherpolymer als Komponente (A) enthält vorzugsweise 10 bis 1000, insbesondere 20 bis 500 sich 65 wiederholende Alkylenoxideinheiten, wie sie oben beschrieben wurden, da ein solches Polyetherpolymer vor der Härtung fließfähig ist und nach dem Härten als Abdruckmaterial z. B. für Dentalzwecke hohe elastomere Eigenschaften aufweist.

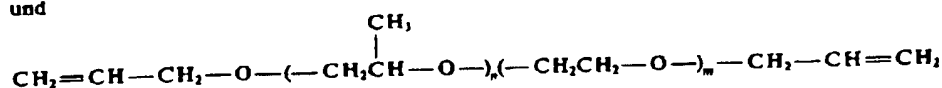
Die Komponente (A) enthält wenigstens zwei Alkenylgruppen. Diese sind die erforderlichen funktionellen

Gruppen für die Additionsreaktion mit den Si-H-Bindungen in der nachfolgend beschriebenen Komponente (B), wodurch die Zusammensetzung gehärtet wird. Die Alkenylgruppe umfaßt z. B. Vinyl, Allyl, Butenyl, Vinyltrimethylsilyl, Divinyltrimethylsilyl, Trivinylsilyl und Allyldimethylsilyl. Bevorzugt sind unter diesen die Allyl- und Vinyltrimethylsilylgruppe ( $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$ ).

Die Komponente (A) umfaßt z. B. die Verbindungen der Formeln:



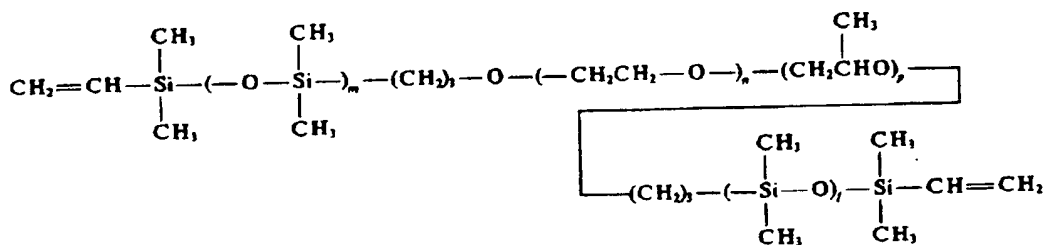
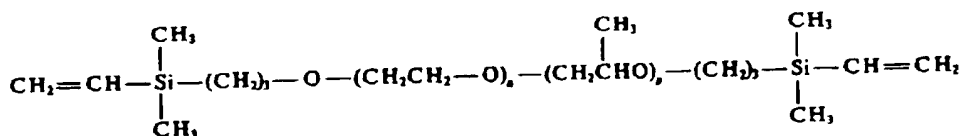
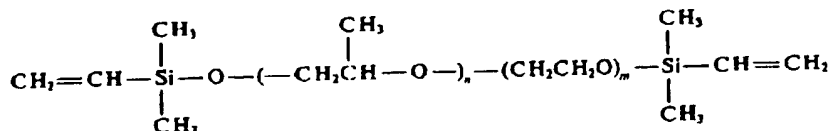
und



worin  $m$  eine ganze Zahl von 0 bis 1000 und  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 1000 bedeuten und  $m + n$  innerhalb eines Bereiches von 1 bis 1000 liegt.

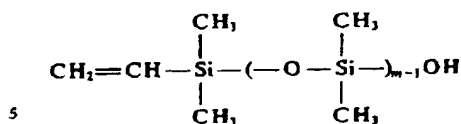
Verfahren zur Herstellung eines Polyetherpolymers mit endständigen Allylgruppen wie die oben genannten Verbindungen sind allgemein bekannt. Die erste und zweite Verbindung sind im Handel von der Firma Nippon Oil & Fat Co., Ltd. unter dem Handelsnamen UNILUBE DP-2300s (durchschnittliches Molekulargewicht 2300) und UNILUBE 50 MA-230S bekannt.

Die Komponente (A) kann ein Si-Atom enthalten, so daß seine Reaktionsfähigkeit mit dem Polyorganowasserstoffsiloxan der Komponente (B) verbessert werden kann. Eine solche Komponente (A) kann ein Silan oder ein Diorganopolysiloxan z. B. der folgenden Formeln sein:



worin  $l$  und  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 30,  $n$  eine ganze Zahl von 0 bis 1000 und  $p$  eine ganze Zahl von 1 bis 1000 bedeuten, und  $n + p$  innerhalb eines Bereiches von 1 bis 1000 liegt.

Polyetherpolymere jeweils mit Vinylorganosilyl- oder Divinylorganosilylgruppen an beiden Enden wie die beiden zuerst genannten Verbindungen können auf bekannte Weise synthetisiert werden. So z. B. wird ein derartiges Polyetherpolymer dadurch hergestellt, daß man ein entsprechendes Polyalkylenoxid mit endständigen Hydroxylgruppen an beiden Enden und ein Organomonochlorsilan mit einer Triorganosilylgruppe, wie z. B.  $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_3)_2\text{Si}-$  und  $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{CH}_2-\text{Si}-$  in Anwesenheit eines Neutralisierungsmittels wie Hexamethyldisilazan dehydrochloriert. Polyetherpolymere mit Vinyl enthaltenden Siloxygruppen an beiden Enden, wie die oben genannte dritte Verbindung, können außerdem nach bekannten Verfahren hergestellt werden. So z. B. wird ein Polyalkylenoxid mit endständigen Allylgruppen mit einem Diorganochlorsilan (z. B.  $\text{HSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) in Anwesenheit eines Pt-Katalysators zur Herstellung eines Polyethers mit endständigen Chlorsilylgruppen (z. B.  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) umgesetzt. Dieser Polyether und ein Vinylsiloxy enthaltendes Siloxan mit endständiger Hydroxylgruppe an einem Ende der Formel

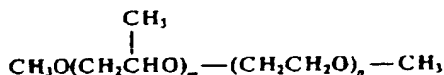


worin  $m$  eine ganze Zahl von 1 bis 30 bedeutet, werden dann in Anwesenheit eines Neutralisierungsmittels wie 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan zur gewünschten Verbindung dehydrochloriert.

Gelegentlich kann durch die Härtung eines Polyetherpolymers, das sich wiederholende Alkylenoxideinheiten als Komponente (A) enthält, ein zu hartes Produkt entstehen. Dieses Problem kann durch Zugabe einer geeigneten Menge eines Silikonöls mit einer Alkylengruppe wie einer Vinyl- oder Allylgruppe an dem einen Ende oder eines Silikonöls mit einer nichtfunktionellen Gruppe beseitigt werden. Diese können durch die nachfolgenden Formeln beispielhaft dargestellt werden:



und

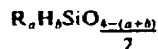


worin  $m$  und  $n$  jeweils eine ganze Zahl von 0 oder mehr bedeuten und  $m + n$  innerhalb eines Bereichs von 1 bis 1000 liegt.

Diese Verbindungen sind im Handel unter den Handelsbezeichnungen UNIOX MA-500 und als eine der UNIOX-Reihe von der Firma Nippon Oil & Fat Co., Ltd. erhältlich.

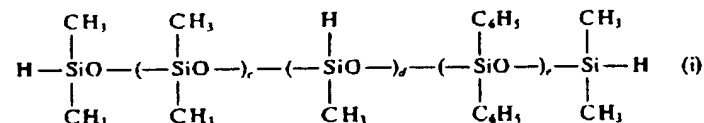
#### Komponente (B)

Das Polyorganowasserstoffsiloxan der Komponente (B) unterliegt der Additionsreaktion mit der Komponente (A) und dient daher der Vernetzung bzw. Härtung der vorliegenden Zusammensetzung. Die Komponente (B) kann ein beliebiges Polyorganowasserstoffsiloxan sein, das zweckmäßigerweise für Silikonelastomere vom Additionstyp verwendet wird. Ein typisches Beispiel für die Komponente (B) ist eine Verbindung, welche die Durchschnittsformel:

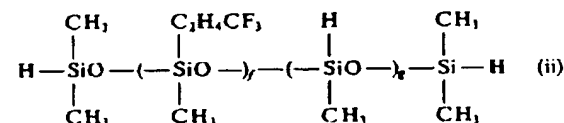


aufweist, worin R eine  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylgruppe, die Phenylgruppe, eine Haloalkylgruppe,  $a$  eine Zahl  $1 < a < 2$  und  $b$  eine Zahl  $0 < b \leq 1$  bedeutet, mit der Maßgabe, daß  $1 < a + b < 2,7$ , und mindestens drei Si-H-Bindungen im Molekül enthält.

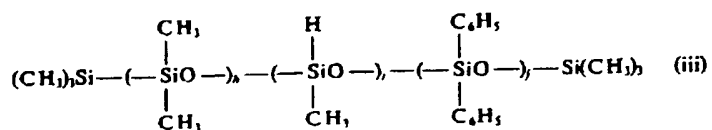
Insbesondere stellt das Polyorganowasserstoffsiloxan Verbindungen der Formeln (i) bis (viii):



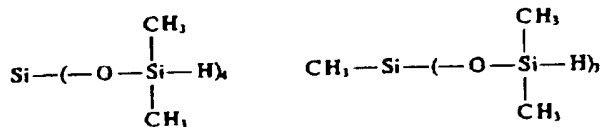
dar, worin  $c$  und  $e$  eine ganze Zahl von 0 oder mehr, und  $d$  eine ganze Zahl von 1 oder mehr bedeuten,



worin  $f$  eine ganze Zahl 0 oder mehr und  $g$  eine ganze Zahl 1 oder mehr bedeuten und

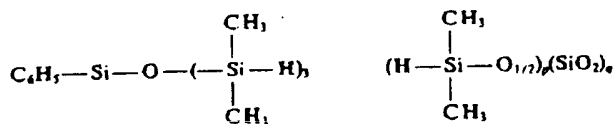


worin  $h$  und  $j$  eine ganze Zahl 0 oder mehr und  $i$  eine ganze Zahl 3 oder mehr bedeuten,



(iv)

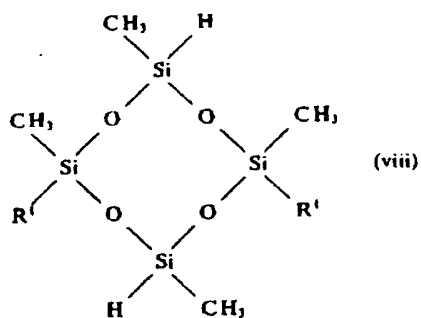
(v)



(vi)

(vii)

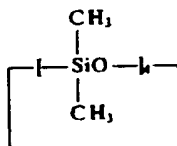
worin  $p$  und  $q$  jeweils mehr als 0 bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $p + q \geq 1$  ist und



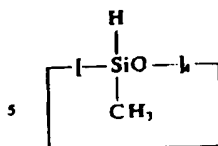
worin  $R'$  ein Wasserstoffatom oder eine einwertige  $C_1-C_4$ -Kohlenwasserstoffgruppe wie Alkyl und Aryl oder eine Triorganosiloxygruppe wie Trimethylsiloxy bedeutet.

Unter diesen Verbindungen sind bevorzugt die Verbindungen der Formel (i), worin  $c + d + e \geq 300$  oder weniger ist, die Verbindung der Formel (ii), worin  $f + g \geq 300$  oder weniger ist, und die Verbindung der Formel (iii), worin  $h + i + j \geq 300$  oder weniger ist.

Verfahren zur Herstellung der erwähnten Polyorganowasserstoffsiloxane sind dem Fachmann bekannt. So z. B. können die unverzweigten Polyorganowasserstoffsiloxane wie die Verbindungen (i) bis (iii) dadurch hergestellt werden, daß man ein oder mehrere cyclische Diorganosiloxanligomere (z. B.



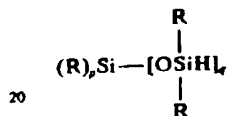
und/oder ein cyclisches Organowasserstoffsiloxanligomer



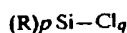
10 und ein Hexaorganodisiloxan (z. B.  $(\text{CH}_3)_6\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_6$ ) oder ein 1,1,3,3-Tetraorganodisiloxan (z. B.  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ), das als Kettenabbruchmittel dient, einer Gleichgewichtsreaktion in Anwesenheit eines Katalysators wie Schwefelsäure unterwirft, so daß die cyclischen Oligomere unter Öffnung des Ringes zum erwünschten Polyorganowasserstoffsiloxan polymerisieren. Die cyclischen Oligomere, das Kettenabbruchmittel und ihre Mengen werden so gewählt, daß man das beabsichtigte Polyorganowasserstoffsiloxan erhält.

Verbindungen der Formel

15

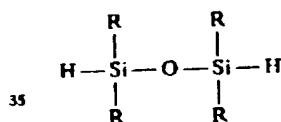


25 worin R die angeführte Bedeutung hat, p eine ganze Zahl von 0 bis 3 und q eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $p + q = 4$  ist, wie die Verbindungen (iv), (v) und (vi) können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man Chlorsilan der Formel



worin p und q die angeführte Bedeutung haben und 1,1,3,3-Tetraorganodisiloxan der Formel:

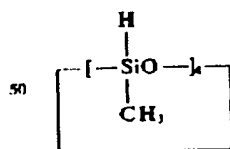
30



worin R die angeführte Bedeutung hat, in Anwesenheit wässriger Chlorwasserstoffsäure einer Gleichgewichtsreaktion unterwirft, wodurch man die angestrebte Verbindung erhält.

40 Verbindungen wie die Verbindung der Formel (vii) können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man ein Tetrachlorsilan und ein Diorganochlorsilan (z. B.  $\text{H}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ) gleichzeitig in Wasser oder einem wässrigen Alkohol hydrolysiert.

45 Verbindungen wie die Verbindung der Formel (viii), worin R' eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeutet, können z. B. dadurch hergestellt werden, daß man ein Alken, wie z. B. Propylen, und ein cyclisches Organowasserstoffsiloxanoligomer der Formel

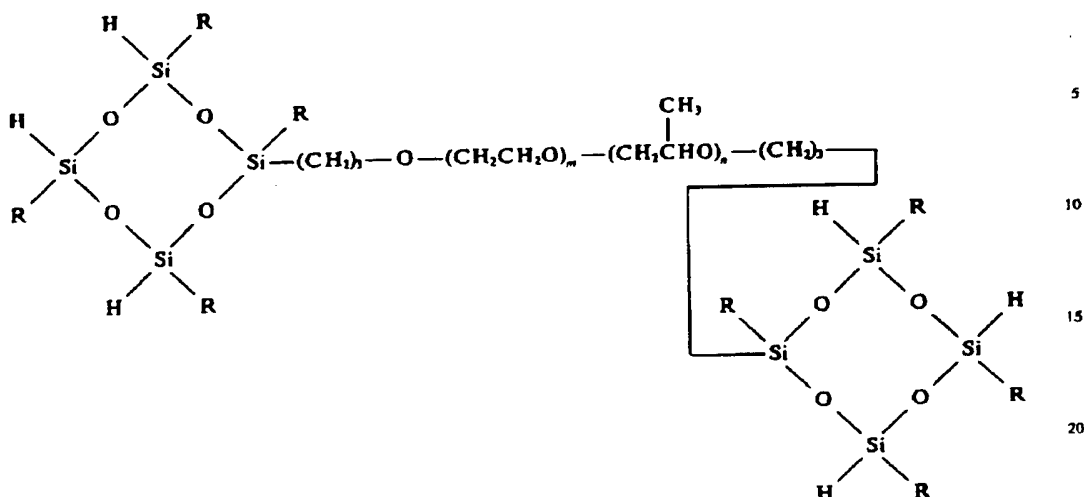


55 einer teilweisen Additionsreaktion in Anwesenheit eines Platinkatalysators unterwirft.

Die Komponente (B) ist vorzugsweise in der Zusammensetzung in einer solchen Menge enthalten, daß das Molarverhältnis der Si-H-Bindungen in der Komponente (B) zu den Alkenylgruppen in der Komponente (A) 0,5 bis 5 und vorzugsweise 0,8 bis 3 beträgt.

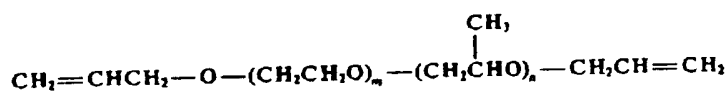
60 Gelegentlich kann die Komponente (B) eine Polyetherstruktur in einer geeigneten Menge enthalten, wodurch die Verträglichkeit mit der Komponente (A) verbessert wird. Ein derartiges Polyorganowasserstoffsiloxan zeigt die folgende Formel:

65

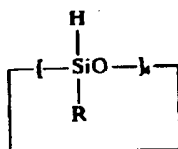


worin die Gruppen R jeweils gleich oder verschieden sind und Methyl oder Trimethylsilyl bedeuten und  $m$  und  $n$  jeweils eine ganze Zahl von 0 bis 500 bedeuten, mit der Maßgabe, daß  $m + n$  einen Bereich von 1 bis 500 bedeutet.

Diese Verbindung kann z. B. dadurch hergestellt werden, daß man den entsprechenden Polyether mit endständigen Allylgruppen an beiden Enden der Formel



worin  $m$  und  $n$  die angeführten Bedeutungen haben, und ein Organohydrogencyclotetrasiloxan der Formel



worin R die angeführte Bedeutung hat, einer teilweisen Additionsreaktion in Anwesenheit eines Platinkatalysators unterwirft.

#### Komponente (C)

Der Platinkatalysator der Komponente (C) kann jeder beliebige Platinkatalysator sein, wie er zweckmäßigerweise für die übliche Hydrosilylierung verwendet wird. Er umfaßt z. B. Chlorplatinsäure, alkoholmodifizierte Chlorplatinsäuren, Platin-Vinylsiloxan-Komplexe und dergleichen. Bevorzugt sind Platinkatalysatoren, die wenig oder überhaupt kein Chlor enthalten wie die Platinvinylsiloxane, wodurch die Lagerfähigkeit der Zusammensetzung verbessert werden kann.

Die Komponente (C) ist in der Zusammensetzung vorzugsweise in eine Menge vom 1 bis 1000 ppm, insbesondere 10 bis 200 ppm, bezogen auf die Menge der Komponente (A), enthalten. Ist die Menge der Komponente (C) zu gering, kommt es zu keiner ausreichenden Vernetzungsreaktion zwischen den Komponenten (A) und (B). Ist die Menge an (C) zu hoch, wird gegebenenfalls dadurch nicht nur die Steuerung der Vernetzungsreaktion erschwert, sondern es kommt auch gegebenenfalls zu einer Depolymerisierung der Polysiloxanstruktur. Außerdem kann ein Überschuß an Platinkatalysator eine Verschlechterung des Produktes durch Oxidation des Polyetherpolymers der Komponente (A) begünstigen, wodurch die Bildung von Nebenprodukten wie Aldehyden erleichtert wird. Außerdem kann dadurch die Geschwindigkeit der Härtung der Zusammensetzung vermindert werden, was im Extremfall zu unvollständiger Härtung führen kann.

#### Komponente (D)

Der anorganische Füller der Komponente (D) kann beliebige Füller bedeuten, wie sie zweckmäßigerweise für

Abdruckzusammensetzungen dieses Typs verwendet werden, wie z. B. feine pulverförmige Kieselerde wie z. B. pyrogene und gefällte Kieselerde, Quarzpulver, Glasfasern, Kohlenstoffpulver, Eisen-, Titan- und Zinkoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat u. a.

Die Komponente (D) ist in der Zusammensetzung gewöhnlich in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Komponente (A) enthalten. Ist die Menge an Komponente (D) zu gering, kommt es zu einem starken Härtungsschrumpf der Zusammensetzung. Ist die Menge an (D) jedoch zu hoch, zeigt die Zusammensetzung eine überaus hohe Viskosität und damit geringe Bearbeitbarkeit bzw. Formstabilität.

#### Komponente (E)

Das Antioxidans der Komponente (E) wird der Zusammensetzung zugegeben, um eine lange Lagerbeständigkeit der Zusammensetzung zu gewährleisten sowie die Entstehung aufreizender Gerüche zu verhindern, so daß die Zusammensetzung beim Gebrauch am Patienten nicht unangenehm wirkt. Das Polyetherpolymer der Komponente (A) kann nämlich nach einer gewissen Zeit infolge Oxidation abgebaut werden, wobei der Platinkatalysator der Komponente (B) dann die Oxidation begünstigt. Außerdem kann an sich schon die Komponente (C) durch Oxidation abgebaut werden, was zu einer Verminderung der Geschwindigkeit der Härtung der Zusammensetzung führt. Die Komponente (F) wird zugesetzt, um diese Nachteile durch Verhinderung der Oxidation der Komponenten zu beseitigen und damit einen unangenehmen Geruch bzw. ein unangenehmes Gefühl für den Patienten.

Das Antioxidans kann jedes beliebige Antioxidans sein, das gegen Sauerstoffradikale wirksam ist, keinen negativen Einfluß auf den menschlichen Organismus hat und nicht als Katalysatorgift gegen die durch den Platinkatalysator der Komponente (C) katalysierte Hydrosilylierungsreaktion wirkt. Solche Antioxidantien sind z. B. Vitamin E (Tocopherol), BHT (2,6-di-tert.-Butyl-p-hydroxytoluol), Erythorbinsäure, Natriumerythorbat, Butylhydroxyanisol und Propylgallat.

Die Komponente (E) wird der Zusammensetzung gewöhnlich in einer Menge von 10 ppm oder darüber, vorzugsweise 50 bis 5000 ppm, bezogen auf die Komponente (A), zugesetzt.

#### Weitere Komponenten

Die Komponente (A) weist eine hohe Wasserabsorption auf, da sie häufig einen endständigen Alkoholrest aufweist und aufgrund der Polyetherkette hydrophil ist. Die Dehydrierungsreaktion verläuft somit zwischen den Si-H-Bindungen und Wasser oder dem Alkoholrest unter Bildung von Blasen im erhaltenen gehärteten Produkt. Zur Vermeidung dieses Problems kann die Zusammensetzung Zusätze enthalten, wie z. B. eine wasserstoffspeichernde Legierung, eine Palladiumverbindung oder diese Stoffe auf einem Träger wie Tonerde, Kohlenstoff und Kieselerde. Trotz eines gewissen Geruchs kann auch Kaliumacetat wirksam verwendet werden.

Außerdem kann die Zusammensetzung gegebenenfalls einen Farbstoff wie z. B. Titanoxid, Eisenoxid, Kobaltaluminat, Pigmente wie Chinacridonpigmente und Phthalocyaninpigmente, Farbstoffe wie Anthrachinon und Azofarbstoffe sowie einen Duftstoff enthalten.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann innerhalb kurzer Zeit (z. B. einige Minuten) sogar bei Raumtemperatur durch Mischen der oben beschriebenen Komponenten in den vorgeschriebenen Mengen für den Gebrauch nach einem geeigneten Verfahren gehärtet werden.

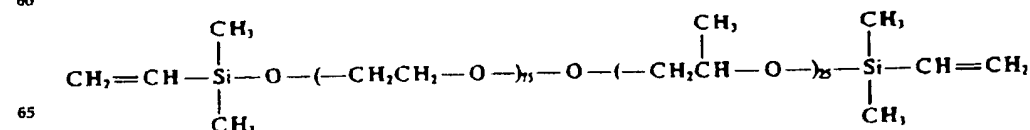
Die Zusammensetzung hat die für wässrige und hydrophile Stoffe während und nach der Härtung aufgrund der Hydrophilie der Komponente (A) erforderlichen Netzeigenschaften. Die Zusammensetzung ist demnach besonders geeignet als Dentalabdruckmaterial, für das ein genaues Abdruckverhalten in feuchter Umgebung erforderlich ist. Die Zusammensetzung kann außerdem als hydrophiler Formstoff verwendet werden sowie für viele andere Zwecke.

#### Beispiele

##### Synthesebeispiel 1

In einen 3-Liter-Kolben wurden 100 g Poly(propylenoxid/ethylenoxid) mit je einer Hydroxygruppe an beiden Enden und mit einer Viskosität von 2000 mPa · s bei 25°C gegeben, wonach 10 g Vinyldimethylchlorsilan in Anwesenheit von Hexamethyldisilazan bei Raumtemperatur zugetropft wurden, wonach dann gemischt wurde. Das erhaltene Gemisch wurde filtriert, wonach das Filtrat in einen Kolben gegeben wurde. Nachdem die Atmosphäre im Kolben durch Stickstoff ersetzt wurde, wurde unter 1 Torr (1,33 mbar) bei 100°C destilliert, wodurch man ein Polymer erhielt.

Das Polymer wurde gelpermeationschromatographisch analysiert. Es hatte die nachfolgend angegebene Durchschnittsstruktur:



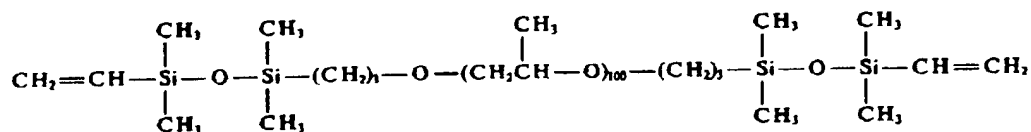
Dieses Polymer wird nachfolgend als Polyetherpolymer (a) bezeichnet.



## Synthesebeispiel 2

500 g Polypropylenoxid mit je einer Allylgruppe an den beiden Enden und einer Viskosität von 3000 mPa · s bei 25°C (nachfolgend als Polyetherpolymer (b) bezeichnet) wurden mit 0,1 g eines Platinkatalysators mit einem Platingehalt von 2% versetzt. Das ganze Gemisch wurde in einen 3-Liter-Kolben mit Kühler gegeben. Das Gemisch wurde dann bei 100°C unter Rühren ca. 4 Stunden lang erwärmt, wobei mit Hilfe eines Tropftrichters 25 g Dimethylchlorsilan zugetropft wurden.

Danach wurde der Druck im Kolben auf 1 Torr (1,33 mbar) reduziert, wobei die Temperatur bei 100°C gehalten wurde. Dann wurde abdestilliert. Danach wurde die Temperatur auf Raumtemperatur abgesenkt. Nach Aufsetzen eines anderen Tropftrichters auf den Kolben wurden 25 g Vinyldimethylhydroxysilan und 50 g 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan zugetropft, wonach das Ganze gemischt wurde. Nach dem Ersatz der Atmosphäre im Kolben durch Stickstoff wurde bei 1 Torr (1,33 mbar) und 100°C destilliert, wonach abfiltriert wurde. Man erhielt ein Polymer der folgenden Struktur:



Dieses Polymer wird nachfolgend als Polyetherpolymer (c) bezeichnet.

## Beispiele 1 bis 3, Vergleichsbeispiel 1

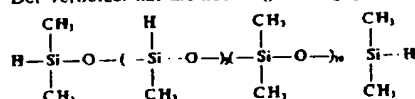
Die oben beschriebenen Polyetherpolymere (a), (b) bzw. (c) wurden als Komponente (A) verwendet. Zugemischt wurden dann die in Tabelle 1 angegebenen Komponenten (B) bis (E). Das Gemisch wurde sorgfältig gerührt und dann bei Raumtemperatur gehärtet. Die Eigenschaften der gehärteten Produkte sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Beispiel			Vergleichs- beispiel 1
5	1	2	3	
<b>Zusammensetzung (Gew.-Teile)</b>				
10	(A) Polyetherpolymer	(b)	(a)	(c)
	Art			(b)
	Menge	100	100	100
	(B) Vernetzungsmittel <sup>1)</sup>	10	10	10
	(C) Pt-Vinylsiloxan-Komplex	0,2	0,2	0,2
15	(D) Aerosil R-812 <sup>2)</sup>	5	5	5
	(E) Vitamin E	0,01	0,01	0,01
<b>Eigenschaften der Zusammensetzung des gehärteten Produktes</b>				
20	Aussehen	gut	gut	gut
	Härthbarkeit nach beschleunigtem Abbau <sup>3)</sup>	gut	gut	gut
	Härtungsschrumpf (%)	10	10	10
25	Berührungswinkel mit Wasser <sup>4)</sup>	68	43	70
				65

**Bemerkungen:**

<sup>(1)</sup> Der Vernetzer hat die nachfolgend angegebene Durchschnittsstruktur:



<sup>(2)</sup> Hydrophobe pyrogene Kieselerde der Firma Degussa.

<sup>(3)</sup> Eine keine Komponente (B) enthaltende Zusammensetzung wurde einem beschleunigten Abbau bei 60°C während 3 Wochen unterworfen, wonach eine Komponente (B) der Zusammensetzung zugesetzt wurde. Die erhaltene Zusammensetzung wurde auf Härbarkeit getestet.

<sup>(4)</sup> Der Berührungswinkel mit Wasser auf einem gehärteten Produkt wurde nach 3 Minuten mit einem Goniometer gemessen.

**Patentansprüche**

1. Abdruckzusammensetzung, die folgende Komponenten enthält:

- (A) ein Polyetherpolymer mit wenigstens zwei Alkenylgruppen im Molekül,
- (B) ein Polyorganowasserstoffsiloxan mit wenigstens drei an Silizium gebundenen Wasserstoffatomen im Molekül,
- (C) einen Platinkatalysator,
- (D) einen anorganischen Füller und
- (E) ein Antioxidans.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polyetherpolymer der Komponente (A) eine Polyetherkette aufweist, die aus  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}-$  Einheiten oder  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3\text{O}-$  Einheiten und  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  Einheiten zusammengesetzt ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polyetherpolymer der Komponente (A) aus 10 bis 1000 Alkylenoxidenteinheiten zusammengesetzt ist.

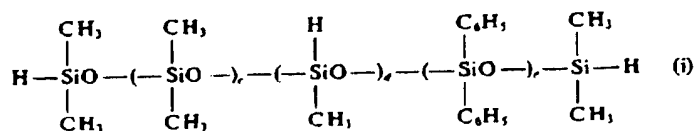
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Polyorganowasserstoffsiloxan der Komponente (B) die folgende Durchschnittsformel hat:

$$\frac{\text{R}_a\text{H}_b\text{SiO}_{2-(a+b)}}{2}$$

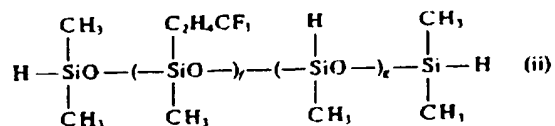
worin R eine  $\text{C}_1-\text{C}_7$ -Alkylgruppe, die Phenylgruppe, eine Haloalkylgruppe, a eine Zahl  $1 < a < 2$  und b eine Zahl  $0 < b \leq 1$  bedeutet, mit der Maßgabe, daß  $1 < a + b < 2,7$ , und mindestens drei Si-H-Bindungen im Molekül enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, worin das Polyorganowasserstoffsiloxan der Komponente (B)

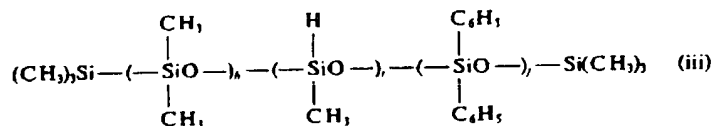
ausgewählt ist aus den Verbindungen der Formeln:



worin  $c$  und  $e$  eine ganze Zahl 0 oder mehr, und  $d$  eine ganze Zahl von 1 oder mehr bedeuten,



worin  $f$  eine ganze Zahl 0 oder mehr und  $g$  eine ganze Zahl 1 oder mehr bedeuten und



worin  $h$  und  $j$  eine ganze Zahl von 0 oder darüber bedeuten und  $i$  eine ganze Zahl von 3 oder darüber.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin der anorganische Füller der Komponente (D) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus pulverförmiger Kieselerde, Quarzpulver, Glasfasern, Kohlenstoffpulver, Eisen-, Titan- und Zinkoxid, Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das Antioxidans der Komponente (E) ausgewählt ist aus der Gruppe, enthaltend Vitamin E, BHT, Erythorbinsäure, Natriumerythorbat, Butylhydroxyanisol und Propylgallat.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, welche die Komponente (B) in einer solchen Menge enthält, daß das Molverhältnis der Si-H-Bindungen in der Komponente (B) zu den Alkenylgruppen in der Komponente (A) 0,5 bis 5 beträgt,

die Komponente (C) in einer Menge von 1 bis 1000 ppm, bezogen auf die Komponente (A),

die Komponente (D) in einer Menge von 5 bis 500 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile der Komponente (A), und

die Komponente (E) in einer Menge von 10 ppm oder darüber, bezogen auf die Komponente (A), enthalten sind.

9. Gehärtetes Produkt, erhalten durch Härtung der Abdruckzusammensetzung, welche die in Anspruch 1 beanspruchten Komponenten (A), (B), (C), (D) und (E) enthält.

— Leerseite —